

1/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06006684      \*\*Image available\*\*  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.:        \*10\*-289784 [JP 10289784 A]  
PUBLISHED:      October 27, 1998 (19981027)  
INVENTOR(s):    SATO YOSHIHARU  
APPLICANT(s):   MITSUBISHI CHEM CORP [000596] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:      09-095424 [JP 9795424]  
FILED:          April 14, 1997 (19970414)  
INTL CLASS:     [6] H05B-033/12; G09F-009/30; H05B-033/04; H05B-033/26  
JAPIO CLASS:    43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 44.9 (COMMUNICATION --  
                 Other)  
JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R003 (ELECTRON BEAM); R004 (PLASMA); R007  
                 (ULTRASONIC WAVES); R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive Resins)  
                 ; R046 (CHEMISTRY -- Gas Barrier Resins); R096 (ELECTRONIC  
                 MATERIALS -- Glass Conductors); R125 (CHEMISTRY --  
                 Polycarbonate Resins); R309

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a display state and raise the yield of a panel for reducing production cost by constituting such that a transparent support body having a luminous conversion layer is provided, so as to be faced to an insulation substrate having an organic electroluminescent cell made of an organic luminous layer or the like clamped with a cathode and an anode, and an active matrix circuit element for driving the cell, respectively at an upper level.

SOLUTION: TFTs 2 to 6, and an organic electroluminescent cell clamped with a lower electrode 22 and an upper electrode 23, and formed out of an organic luminous layer 9 for forming each pixel are arranged on the insulation substrate 21 made of a glass panel, silicon wafer or the like. Furthermore, the upper electrode 23 formed so as to have transmissivity in a visible ray zone and used as a cathode is preferably a laminate of a low work function material layer, such as Mg and Al coming in contact with the organic luminous layer 9 and giving a work function equal to or below 4 eV, and a transparent conductive layer such as ITO and ZnO, thereby improving electron injection efficiency. Also, a transparent support body 24 with a fluorescent conversion layer, containing a fluorescent pigment or a color filter luminous conversion layer 7, and the insulation substrate 21 are kept at the prescribed gap from each other via a spacer.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289784

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/12

H 0 5 B 33/12

G 0 9 F 9/30

3 6 5

G 0 9 F 9/30

3 6 5 B

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

33/26

33/26

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-95424

(22) 出願日

平成9年(1997)4月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

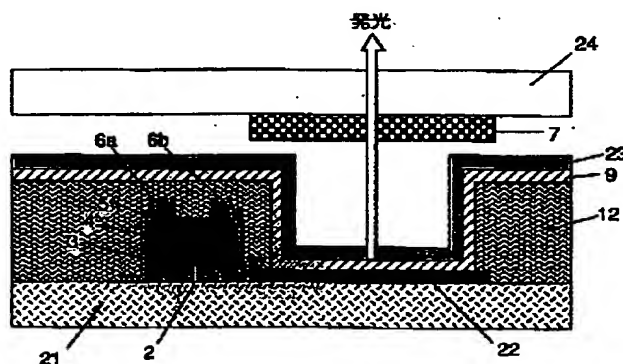
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた表示能力を有する有機電界発光素子を、歩留まり良く低コストで製造する。

【解決手段】 アクティブ・マトリクス回路および有機電界発光セルを形成した絶縁性基板と、発光変換層を設けた透明支持基板を対向して設けたことを特徴とする有機電界発光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁性基板上に、陽極及び陰極により挟持された、少なくとも有機発光層から成る有機電界発光セルと、前記絶縁性基板上に有機電界発光セルを駆動するアクティブ・マトリクス回路を設けた有機電界発光素子であって、透明支持体を前記絶縁性基板と対向して配置させ、有機電界発光セルからの発光を変換する発光変換層を透明支持体上に設けたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 前記陽極が有機電界発光セルの絶縁性基板側に設けられており、前記陰極が有機電界発光セルの透明支持体側に設けられており、陰極が 400～800 nm の可視光領域で 60% 以上の透過率を有することを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 前記陰極が、4.0 eV 以下の低仕事関数材料から成る層と透明導電層が積層されたものであり、低仕事関数材料層が有機発光層に接触していることを特徴とする請求項 2 記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 前記低仕事関数材料層の膜厚が、1～100 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 3 記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 前記低仕事関数材料層が、マグネシウム合金、アルミニウム合金から選ばれることを特徴とする請求項 3 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】 前記陰極が、有機発光層に接触する界面層と透明導電層が積層されたものであり、前記界面層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物または酸化物から成り、膜厚が 0.2～10 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 2 記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】 前記透明導電層が、インジウム及び／またはスズの酸化物、または亜鉛酸化物から選ばれることを特徴とする請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】 前記陽極が、4.6 eV 以上の仕事関数を有する金属から成ることを特徴とする請求項 2～7 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】 前記陽極が、4.6 eV 以上の仕事関数を有する高仕事関数金属層と  $10^{-5} \Omega \text{ cm}$  以下の抵抗率を有する低抵抗層が積層されたものであり、高仕事関数金属層が有機発光層に接触していることを特徴とする請求項 2～8 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】 前記陰極が有機電界発光セルの絶縁性基板側に設けられており、前記陽極が有機電界発光セルの透明支持体側に設けられており、陽極が 400～800 nm の可視光領域で 60% 以上の透過率を有することを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】 前記陽極が、インジウム及び／またはスズの酸化物、または亜鉛酸化物から選ばれることを特徴とする請求項 10 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】 前記陰極が、4.0 eV 以下の仕事関数を有する低仕事関数材料層と  $10^{-5} \Omega \text{ cm}$  以下の抵抗率を有する低抵抗層が積層されたものであり、低仕事関数材料層が有機発光層に接触していることを特徴とする請求項 10 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 13】 前記低仕事関数材料層の膜厚が、2～100 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 12 に記載の有機電界発光素子。

10 【請求項 14】 前記低仕事関数材料が、マグネシウム合金、アルミニウム合金から選ばれることを特徴とする請求項 12～13 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 15】 前記陰極が、有機発光層に接触する界面層と透明導電層が積層されたものであり、前記界面層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物または酸化物から成り、膜厚が 0.2～10 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 10 記載の有機電界発光素子。

20 【請求項 16】 前記絶縁性基板がガラス基板であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 17】 前記絶縁性基板がシリコン基板であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 18】 前記アクティブ・マトリクス回路部分が、絶縁層により被覆されていることを特徴とする請求項 1～17 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

30 【請求項 19】 有機電界発光セルの外表面が、透明な絶縁膜で保護されていることを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 20】 前記透明絶縁膜が無機酸化物、無機窒化物、またはそれらの混合物から成ることを特徴とする請求項 19 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 21】 前記透明絶縁膜がフッ素含有高分子から成ることを特徴とする請求項 19～20 に記載の有機電界発光素子。

40 【請求項 22】 前記透明支持体がガラス基板であることを特徴とする請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 23】 前記発光変換層がカラーフィルタから成ることを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 24】 前記発光変換層が蛍光色素を含有する蛍光変換層から成ることを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

50 【請求項 25】 前記絶縁性基板と前記透明支持体との間の距離が 1～20  $\mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1～24 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ〔2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕(Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys. 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルbazol等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys. 65巻, 3610頁, 1989年)等も行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の様な有機電界発光素子をディスプレイパネルとして用いるためには、一般にマトリクスアドレス方式(特開平2-66873号

公報;電気通信学会技術研究報告, OME89-46, 37, 1989年)が採用されるが、画素数の増加にともない、輝度がデューティ比の減少とともに減少する(電気通信学会技術研究報告, OME88-47, 35, 1988年)ことや、クロストークが起きることが実用上大きな問題となっている。さらには、走査線の数増加とともに、ダイナミック駆動時には瞬間的に高輝度発光させる必要が生じ、結果として、駆動電圧の増加と電力変換効率の低下を招く。

【0006】この単純マトリクス駆動方式の問題を解決するために、有機電界発光素子をアクティブ・マトリクス回路で駆動することが考えられる(特開平6-325869号公報;特開平7-122360号公報;特開平7-122361号公報;特開平7-122362号公報;特開平8-54836号公報;特開平8-330600号公報)。しかしながら、フルカラー化に関しては大きな問題点がある。

【0007】これまでに、フルカラー化の方式についてはいくつかの提案がなされている:

- 1) 有機発光素子を各発光色(RGB)に応じてパターンニングして平面配置する方式(Appl. Phys. Lett., 69巻, 3117頁, 1996年)、
- 2) 微小共振器構造を用いる方式(Jpn. J. Appl. Phys. 34巻, L1234頁, 1995年)、
- 3) 白色発光素子とカラーフィルタを組み合わせた方式(特開平7-142169号公報)、
- 4) 青色発光素子と蛍光変換層を組み合わせた方式(特開平3-152897号公報)、
- 5) RGB発光層を積層する方式(フランス特許第2, 728, 082号)。

【0008】1)の方式は、プロセス上有機層に適用することが困難であり、2)の方式は高価なハーフミラーを必要とすること視野角により波長がずれるという問題を有している。3)の方式では、積層型にすることで、RGB各発光層の配線を垂直方向に絶縁をとる必要が生じ、配線が非常に複雑になる。3)及び4)の方式では、有機層はベタに形成できることから、両方式が現在のところフルカラーパネルに採用可能な方式である。

【0009】フルカラーパネルは、QVGA仕様(320×240ドット)以上のレベルの画素数が想定されるので、基本的にはアクティブ・マトリクス駆動型になる。前述の3)及び4)の方式をアクティブ・マトリクス回路と両立させる方法が必要である。これまでに、開示されている方法(特開平6-325869号公報)では、各画素の有機電界発光セルがアクティブ・マトリクス駆動回路の素子(TFT)と同一基板上に形成され、かつ、発光変換層(カラーフィルタ層または蛍光変換層)が基板の外側か素子側に形成されている。図1は従来の一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は透明基板、2~6はTFT、7は発

光変換層、8は陽極、9は有機発光層、10は陰極、11は背面支持体を各々表わす。

【0010】しかしながら、TFTの製造プロセスを考えると、発光変換層の作製工程はTFT形成の後となるが、発光変換層のパターニング時に使用するアルカリ等の現像液で既に形成したTFTに損傷があるために、TFT部分にウェットプロセスに耐える保護膜を形成しなければならない。また、パネルとしての歩留まりを考えると、パネル全体の歩留まりは、TFT歩留まりと発光変換層歩留まりのかけ算になるために、相当程度低くなることが予想される。

#### 【0011】

【課題を解決する手段】上述の、製造工程上の歩留まりの問題は、フルカラーパネルの実現のために克服しなければならない課題である。本発明者等は上記実状に鑑み、パネル全体の製造歩留まりが低下しない、アクティブ・マトリクス駆動が可能でフルカラー表示が出来る有機電界発光素子を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、絶縁性基板上に、陽極及び陰極により挟持された、少なくとも有機発光層から成る有機電界発光セルと、前記基板上に有機電界発光セルを駆動するアクティブ・マトリクス回路を設けた有機電界発光素子であって、透明支持体を前記基板と対向して配置させ、有機電界発光セルからの発光を変換する発光変換層を前記透明支持体上に設けたことを特徴とする有機電界発光素子に存する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について添付図面に従い説明する。図2は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、21は基板、2～6はTFT、22は下部電極、9は有機発光層、23は上部電極、24は透明支持体を各々表わす。基板21は有機電界発光セルとTFT部分の支持体となるものであり、TFT製造工程（非晶質シリコン、多結晶シリコン、CdSe等の成膜）でのプロセス温度を考慮すると、200℃以上の耐熱性のあるものが好ましく、石英やガラスの板、シリコンウェハ等が用いられる。特にシリコンウェハを用いると多結晶シリコンTFTを予め高精細に形成できる利点がある。TFT以外のアクティブマトリクス回路も本発明には使用可能であり、例えば、金属／絶縁体／金属（MIM）素子によるアクティブ駆動も可能である。非晶質シリコンではプロセス温度が低くなるために、前記基板以外に樹脂基板も使用できる。但し、樹脂基板の場合にはガスバリア性が必要となるために、基板の少なくとも片面にはシリコン酸化物やシリコン窒化物等によるガスバリア層を設ける必要がある。

【0013】TFTの構造は、図2には、逆スタガ型と呼ばれるものを示してある。ゲート電極2、ゲート絶縁膜3、半導体層4、オーミックコンタクト層5、ソース

及びドレイン電極6a、6bから成る。図2には最終段のTFTしか示していないが、有機電界発光セルをアクティブ駆動させるためには、少なくとも2個のスイッチング用TFTと1個のコンデンサが必要である。具体的な回路構成例を図3に示す。図3のアクティブ駆動回路を平面状に模式的に示したものを図4に示す。

【0014】基板21上には各画素を形成する、下部電極22及び上部電極23に挟まれた有機発光層9から成る有機電界発光セルが設けられる。有機発光セルからの発光は上部電極を通して取り出されるので、上部電極は可視領域（400～800nm）において60%以上の透過率をもつ必要がある。有機発光層から発光を得るためには、各電極から正孔及び電子を注入して有機発光層中で再結合させて有機発光層の構成分子を励起させる必要がある。本発明においては、以下に示す二通りの電荷注入の方法が考案される：

A. 下部電極を陽極として、上部電極を陰極とする。

B. 下部電極を陰極として、上部電極を陽極とする。

方法A及び方法Bいずれにおいても、上部電極が可視領域において透明性を有することが必要なことは既述した通りである。以下、各方法における素子構成について詳述する。

【0015】＜方法A＞下部電極（陽極）には透明性が要求されないので、通常、正孔注入に必要とされる仕事関数を満たす金属が用いられる。仕事関数の値としては、4.6eV以上が望ましく、この値を満たす金属は、例えば、化学便覧（日本化学会編第3版の基礎編II、493～494頁、丸善、1984年）によれば、金、銀、銅、イリジウム、モリブデン、ニオブ、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、ルテニウム、タンタル、タングステン等の金属やそれらの合金、インジウム及び／またはスズの酸化物（ITOと以下略す）等の金属酸化物やヨウ化銅、あるいは、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ（3-メチルチオフェン）等の導電性高分子が挙げられる。また、配線抵抗を下げるために上記の金属を他の低抵抗導電材料の上に積層して全体としての抵抗を下げることも可能である。下部電極の膜厚は、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。

【0016】上部電極（陰極）としては透明電極が必要であるが、電子を効率よく注入するためには、4.0eV以下の仕事関数を有する材料が望ましい。しかしながら、ITOやZnOの様な透明酸化物導電体の仕事関数は4.6eV以上であり、陰極として用いることは困難である。そこで、4.0eV以下の仕事関数材料を十分な透過率を有する程度に薄膜化して有機発光層の上に形成し、その上に前記透明導電膜を積層することが有効な方法であることを見出した。前記の4.0eV以下の低仕事関数材料としては、同じく、化学便覧によれば、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、エルビ

ウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ハフニウム、インジウム、ランタン、マグネシウム、マンガン、ネオジウム、スカンジウム、サマリウム、イットリウム、亜鉛、ジルコニウム等の金属や、これらの金属と先に挙げた仕事関数が4.6 eV以上の値を有する金属との合金組成物も使用される。また、 $LaB_6$ 等の化合物材料もこの目的で可能である。この低仕事関数材料層の膜厚は、透明性の要請から、1~100 nm、好ましくは0.5~50 nm程度である。この低仕事関数材料層の上に前述のITO、ZnO等の透明導電層が、膜厚5~1000 nm、好ましくは10~500 nm程度で積層される。各下部電極に対してスイッチング及びメモリー機能を有するアクティブ駆動回路が基板上に形成されているので、上部電極については表示面積全体にわたってベタの成膜で構わない。

【0017】上記の低仕事関数材料層の代わりに、トンネル障壁効果により陰極から発光層への電子注入を容易にする界面層を用いてもよい。この目的に使用される材料としては、 $LiF$ や $NaF$ 等のアルカリ金属フッ化物、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 等のアルカリ土類金属のフッ化物、 $Li_2O$ 等のアルカリ金属酸化物、 $MgO$ 、 $BaO$ 等のアルカリ土類金属の酸化物から成り、これらの材料絶縁性であることから、膜厚としては0.2~10 nmの範囲が好ましい。

【0018】下部電極、上部電極の形成方法は、抵抗加熱方式または電子ビーム方式による真空蒸着法、スパッタ法、ECRスパッタ法、イオンビームスパッタ法等が用いられる。次に、有機発光層9の構造について説明する。発光材料を単層で形成することも可能であるが、発光効率を高くするためには、正孔輸送層と電子輸送層を少なくとも含む構造が望ましい。図5は本発明に用いられる一般的な有機電界発光セルの構造例を模式的に示す断面図であり、21は基板、22は下部電極（陽極）、41は正孔輸送層、42は電子輸送層、23は上部電極（陰極）を各々表わす。

【0019】正孔輸送層41の材料に要求される条件としては、下部電極22からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、 $T_g$ として70℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0020】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-19439

3号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha,\alpha'$ -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0021】上記の化合物以外に、正孔輸送層41の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン( Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. C

hem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0022】上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記下部電極22上に積層することにより正孔輸送層41を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極22上に塗布し、乾燥して正孔輸送層41を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0023】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツポに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツポを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツポと向き合って置かれた基板1上の陽極22上に正孔輸送層4を形成させる。上記正孔輸送層41を形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/または金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体およびチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラーレン類(特開平5-331458号公報)等を $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドーブして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0024】正孔輸送層41の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。このような薄膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。下部電極22と正孔輸送層41のコンタクトを向上させるために、図6に示す様に、陽極バッファ層40を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-*p*-トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンピニレンやポリ-*p*-フェニレンピニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン(App

1. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(特開平8-31573号公報)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年)が報告されている。

【0025】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物またはフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン

29H, 31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II)4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

【0026】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様に薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層40の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0027】正孔輸送層41の上には電子輸送層42が設けられる。電子輸送層は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層42に用いられる電子輸送性化合物としては、上部電極(陰極)23からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0028】このような条件を満たす材料としては、テ



トラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-51781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、混合配位子アルミニウムキレート錯体(特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報)シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、同3-791号公報)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、同3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584号公報)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報)、チアジアソロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)、シロール誘導体(日本化学会第70春季年会, 2D102及び2D103, 1996年)などが挙げられる。

【0029】電子輸送層42の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等が行われている。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
- 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
- 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
- 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、等が挙げられる。

【0030】素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記電子輸送材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体(特開平4-335087号公報)、キナクリドン誘導体(特開平5-70773号公報)、ペリレン等の縮合多環芳香族環(特開平5-198377号公報)を、ホスト材料に対して0.1~10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0031】ホスト材料としては、例えば、電子輸送層42がその役割を果たす場合、前述の電子輸送性化合物が挙げられ、正孔輸送層41がホスト材料としての役割を果たす場合、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物が挙げられる。上記ドーパントが正孔輸送層および/または電子輸送層中にドーピングされる場合、各層の膜厚方向において均一にドーピングされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーピングしたり、逆に、陰極界面近傍にドーピングしてもよい。

【0032】本発明においては、フルカラー発光を達成するために、以下の2つの方法が考えられる。一つは、素子を白色発光させ、その白色光を、発光変換層としてカラフィルターを用いて青、緑、赤の3色に分解する方法である。もう一つの方法としては、素子を青色発光させて、その青色光を、発光変換層として蛍光変換層を用いることにより、青はそのままの色で取り出し、緑と赤については緑色蛍光材料と赤色蛍光材料により色変換を行うことにより、青、緑、赤の3色を得る。従って、有機発光層としては白色発光または青色発光が可能な層構成とする必要がある。この目的のために、例えば、電子輸送層に発光機能をもたせて、以下の層構成とすることができる。

【0033】白色発光の場合には、図7に示すように、例えば、電子輸送層42を3つの領域42a, 42b, 42cに分けて、正孔輸送層41に接する方から青色発光層42a、緑色発光層42b、赤色発光層42cとすれば、各層からの発光が重ね合わさって白色発光を得ることができる。白色の色バランスを取るためには、青から赤の各発光層の膜厚を調整することで容易にできる。各色の発光層に用いられる材料としては、既述した電子輸送層に用いられるホスト材料、さらには、ドーピング色素と組み合わせ使用することができる。

【0034】青色発光の場合には、既に挙げた電子輸送層材料のなかで、青色発光を示すホスト材料と、必要に応じて、青色蛍光色素をドーピングした電子輸送層を形成することで、図5および図6に示した構造により、青色発光を得ることができる。有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、電子輸送層42の上にさらに電子注入層43を積層することもできる(図8参照)。この電子注入層43に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に電子輸送層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2



ートープチル-9, 10-N, N'-ジシアノアントラキノンジイミン (Phys. Stat. Sol.

(a), 142巻, 489頁, 1994年)、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子注入層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0035】<方法B>下部電極(陰極)には透明性が要求されないで、通常、電子注入に必要とされる仕事関数を満たす金属が用いられる。仕事関数の値としては4.0eV以下が望ましいが、この値を満たす金属は酸化されやすく、表面に酸化膜が生成すると電子注入が困難になる場合が多い。また、低仕事関数金属をウェットプロセスを用いてパターニングする際に、表面酸化や腐食は避けられないと考えられる。従って、下部電極の表面部分のみを低仕事関数材料層として、大半の部分は低抵抗の金属、例えば、銅、アルミニウム等で形成することが望ましい。この低仕事関数材料層の膜厚は、2~100nm、好ましくは5~50nm程度である。

【0036】この場合、低仕事関数材料層は、例えば、真空蒸着方法で形成することが可能である。図2に示す様に、アクティブ駆動用のTFTのソース及びドレイン電極は、上部電極との短絡を防ぐために絶縁性保護膜12で被覆される。この絶縁性保護膜は下部電極の部分以外は、完全に覆う格好となる。TFT部分とこの絶縁性保護膜を合わせると、下部電極から絶縁性保護膜の頂上までの距離は3μm程度となる。低仕事関数材料層の膜厚は、前述の様に非常に薄いので、真空蒸着法では壁端部で容易に段差切れを起こすので、電気的には下部電極上の部分だけが接続される。絶縁性保護膜の上に形成された部分は、電気的には絶縁状態なので、発光には何の寄与もしない。

【0037】前記低仕事関数材料としては、方法Aで挙げた材料が用いられる。また、上記低仕事関数層の代わりに、方法Aで示した界面層を用いることができる。材料と膜厚については、方法Aですでに述べてある。上部電極(陽極)としては透明電極が必要であるが、正孔を効率よく注入するためには、4.6eV以上の仕事関数を有する材料が望ましい。この目的のためには、ITOやZnOの様な透明酸化物導電材料が使用される。透明酸化物導電による上部電極を形成する前に、より仕事関数の高い金属(金、パラジウム等)を半透明状態で形成して、素子特性を向上させてもよい。

【0038】上部電極の形成方法としては、先に述べた絶縁性保護膜の壁側面にも段差切れを起こすことなく成膜されることが必要なので、スパッタ法の様に低真空度でつきまわりよく成膜できる方法が望ましい。上部透明導電層は、膜厚5~1000nm、好ましくは10~500nm程度で積層される。また上部電極については表示面積全体にわたってベタの成膜で構わない。

【0039】有機発光層9の構造については、方法Aで

述べた層構成と逆の積層順になる。すなわち、図5の構成においては、基板、下部電極、電子輸送層、正孔輸送層、上部電極の順となる。図6、図7の構造についても同様である。最後に、発光変換層7及びそれが形成される透明支持体24について説明する。透明支持体の役割は、発光変換層を支持して有機電界発光セルからの発光を取り出すことに加えて、素子を封止するための外気から遮断する機能を兼ね備えている。この目的のためには、ガラス、石英、適当なガスバリア層をコートした樹脂が使用されるが、一般的には、ガラス板が、コスト、耐熱性、耐薬品性を考慮すると好ましい。

【0040】発光変換層については、既述した様に2つの方式がある。白色発光素子と組み合わせる場合には、カラーフィルタをブラックマトリックスとともに前記透明支持体上に形成する。形成方法は既存のカラーフィルタ技術と何ら変わるところはない。蛍光変換層の場合には、顔料の代わりに蛍光色素を樹脂媒体に分散したものが用いられる。蛍光変換と同時にカラーフィルタの機能をもたせることも可能である。

【0041】上記の様にして作製された、有機電界発光素子を支持する絶縁性基板と発光変換層が形成された透明支持体は、適当なスペーサと熱硬化または光硬化樹脂等により外気より遮断されて封止されるが、その際にスペーサとしては1~20μmのサイズのものを用いて、絶縁性基板と透明支持体間の距離を規定することが好ましい。1μm未満の距離では、取り扱いの際に素子に損傷を与える可能性があり、20μm以上の距離では、視野角により有機電界発光素子が形成する発光部分と透明支持体上の発光変換層の水平方向の位置ずれが起きる。

【0042】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。以下に有機電界発光素子の製作例を示す。

【0043】実施例1(方法A)

方法Aに従って、以下に示すプロセスで素子を作製した。TFT素子の設計としては、図3に示した回路図において、第1のTFTのゲート長を20ミクロン、ゲート幅を100ミクロンとし、第2のTFTのゲート長を20ミクロン、ゲート幅を600ミクロンとした。画素面積は600ミクロン×600ミクロン、画素間隔は800ミクロン×800ミクロンで、開口率を56%とした。

【0044】以下に各製作工程について、図8に従って説明する。

(a) 下部電極及びゲート電極形成工程

無アルカリガラス(コーニング社製7059)基板上に、Alを膜厚200nmで抵抗加熱法により真空蒸着したものに、さらにAuをAl膜上に膜厚20nmで積層したものを、通常のフォトリソグラフィ技術とウェ

ットエッチング技術により下部電極（陽極）22及びのゲート電極のパターニングを行った。この下部電極（陽極）の仕事関数を、理研計器製表面分析装置（AC-1）で測定したところ4.8 eVであった。

【0045】（b）ゲート絶縁膜、半導体層、オーミックコンタクト層成膜工程

\*  
表-1

成膜条件	1. SiNx 層	2. i 層 a-Si	3. n <sup>+</sup> 層 a-Si
<ガス流量>			
SiH <sub>4</sub>	10	20	10
NH <sub>3</sub>	100	—	—
H <sub>2</sub>	—	20	—
PH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> (0.1%)	—	—	100
基板温度 [℃]	300	280	280
成膜圧力 [Torr]	0.25	0.15	0.33
電力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	0.14	0.08	0.08
膜厚 [nm]	300	100	50

【0047】（c）a-Siパターニング工程

上記のプラズマCVD装置から基板を取り出して、通常のフォトリソグラフィ技術とSF<sub>6</sub> ガスを用いたプラズマエッチングによりa-Siのパターニングを行った。

（d）ソース及びドレイン電極形成工程

通常のフォトリソグラフィ技術と電子ビーム蒸着により、50 nmのCr層と100 nmのAl層とを順次積層したドレイン及びソース電極を形成した。

【0048】（e）n<sup>+</sup> a-Si層エッチオフ工程

通常のフォトリソグラフィ技術とSF<sub>6</sub> ガスを用いたプラズマエッチングにより、ソース及びドレイン電極をマスクとしてn<sup>+</sup> a-Siの層のエッチングを行い、チャンネルを形成した。上記工程（a）～工程（e）で作製した有機電界発光パネルのa-Si TFTの特性を評価したところ、移動度（μFE）は0.5 cm<sup>2</sup>/V・sec、しきい値は3 Vであった。

【0049】（f）アクティブ・マトリクス回路保護用の絶縁膜形成工程

アルカリ現像型透明耐熱レジスト材料（新日鉄化学（株）製；V-259PA）を用いて通常のフォトリソグラフィ技術により膜厚1.3 μmの絶縁層を形成した。

（g）有機電界発光層成膜工程（白色発光セル）

工程（f）までで出来上がった駆動回路基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、純水で水洗、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、蒸着部分を限定する密着マスクをつけて真空蒸着装置内に設置し、装置

\*工程（a）で作製した基板を、プラズマCVD装置にセットし、以下の表-1に示す条件で各層3b、4b、5bを連続成膜した。

【0046】

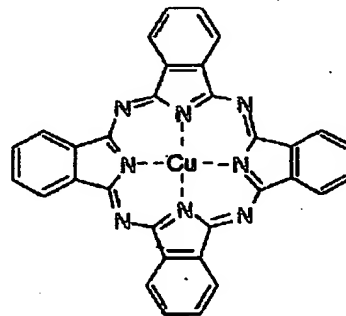
【表1】

内の真空度が2×10<sup>-6</sup> Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0050】以下、図7に示す構造の白色発光機能を有する有機電界発光素子部分を作製した。上記真空装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン（H1）（結晶形はβ型）を加熱して蒸着を行った。真空度2×10<sup>-6</sup> Torr（約2.7×10<sup>-4</sup> Pa）、蒸着速度0.3 nm/秒で蒸着を行ない、膜厚20 nmの陽極バッファ層40を得た。

30 【0051】

【化1】



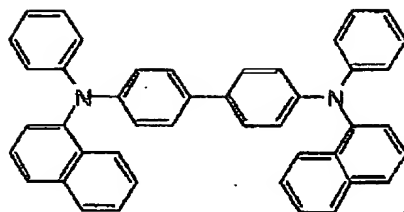
（H1）

40

【0052】次に、前記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた、以下に示す、4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ピフェニル（H2）をるつぽの周

【0053】

【化2】

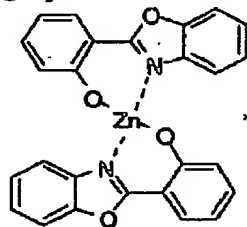


(H2)

【0054】 図のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $250 \sim 260^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度  $1.7 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度  $0.3 \sim 0.5$  10  $\text{nm}/\text{秒}$  で膜厚  $60 \text{ nm}$  の正孔輸送層 41 を得た。青色発光機能を有する電子輸送層 42a の材料として、以下の構造式に示す亜鉛オキサジアゾール錯体 (E1) を、るつぼ温度は  $200 \sim 210^\circ\text{C}$  の範囲で制

【0055】

【化3】



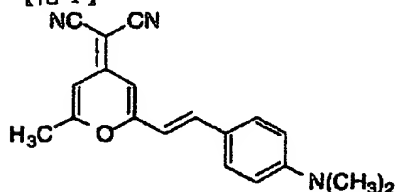
(E1)

【0056】 御し、蒸着時の真空度は  $1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度は  $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}/\text{秒}$  で、蒸着された青色発光層の膜厚は  $30 \text{ nm}$  であった。次に、緑色発光層 42b を形成する材料として、以下に示すアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体 (E2) を同様に蒸着した。この時のるつぼ温度は  $270 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で制御し、蒸着時の真空度は  $1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度は  $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}/\text{秒}$ 、膜厚  $15 \text{ nm}$  で青色発光層 42a の上に積層した。

【0057】 発光層の最後として、赤色発光層 42c を、ホスト材料としてアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体 (E2) を、ドーパ色素として、以下の構造式に示す 4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン (DCM) (D1) を用いた。

【0058】

【化4】



(D1)

【0059】 この時のアルミニウムの 8-ヒドロキシキノ 50

リン錯体のるつぼ温度は  $270 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で、DCM のるつぼ温度は  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  の範囲で制御し、蒸着時の真空度は  $1.3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $1.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度は  $0.1 \text{ nm}/\text{秒}$  で、膜厚  $15 \text{ nm}$  で緑色発光層 42c の上に積層した。DCM がアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体に含有された量は 2 重量% であった。上記の陽極バッファ層 40、正孔輸送層 41 及び各電子輸送層 42a ~ 42c を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0060】 (h) 上部電極形成工程

ここで、電子輸送層 42 までの蒸着を行った素子を、上部電極の蒸着領域及び電極取り出し部を規定するシャドーマスクに交換した後、素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ) 以下になるまで排気した。続いて、陰極 4 として、マグネシウムと銀の合金電極を 2 元同時蒸着法によって膜厚  $20 \text{ nm}$  となるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着時間 3 分 20 秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は  $10:1.4$  とした。この組成のマグネシウム合金の仕事関数は、 $3.6 \text{ eV}$  であった。引き続き、素子をスパッタ装置に移動させ、ITO 膜を  $150 \text{ nm}$  の膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して上部電極 23 を完成させた。スパッタは通常の RF マグネトロンスパッタ法により、素子は加熱せずに行った。ITO のスパッタ条件としては、アルゴン-酸素の混合ガス (酸素濃度  $0.1\%$ )、圧力  $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  (約  $0.4 \text{ Pa}$ )、電力密度  $0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$ 、ターゲットと基板間距離はプラズマダメージを防ぐために  $10 \text{ cm}$  とした。上記のようにして得られた ITO 膜の仕事関数は  $4.7 \text{ eV}$  であった。

【0061】 (i) 保護膜形成工程

上部電極まで形成した素子上に、さらに、同じスパッタ装置内でターゲットを  $\text{SiO}_2$  として、透明な  $\text{SiO}_2$  保護膜を膜厚  $1000 \text{ nm}$  で形成した。

(j) 封止工程

工程 (i) まで終了した素子を、ドライ窒素で置換したボックス内に取り出し、予め、発光変換層としてカラーフィルタ (青、緑、赤) を有機電界発光セルの電極パターンと一致する様にパターンニングしたガラス基板を、周辺部に光硬化性樹脂を塗布した TFT と有機発光セル基板と、マーカーにより位置合わせを行った後、UV 露光し硬化処理を完成した。この時、光硬化樹脂に直径  $5 \mu$

mのシリカビーズを分散させることにより、有機発光セル基板とカラーフィルタ基板との距離を $5\mu\text{m}$ と設定した。カラーフィルタは通常知られている方法に従って、カラーレジストを用いて形成し、その上に透明平滑化層を設け、全膜厚は $3\mu\text{m}$ とした。

【0062】上記の工程で完成した、有機電界発光素子を駆動させたところ、各カラーフィルタ層で変換された赤、緑、青の発光が確認できた。また、青、緑、赤の各サブピクセルの発光輝度を階調制御することにより、フルカラー画像を達成できた。

#### 実施例2 (方法B)

方法Bに従って、以下に示すプロセスで素子を作製した。TFT素子の設計は、実施例1と同じである。以下に各製作工程について、図8に従って説明する。

##### (a') 下部電極及びゲート電極形成工程

無アルカリガラス（コーニング社製7059）基板上に、Alを膜厚 $200\text{nm}$ 、さらにCrを膜厚 $50\text{nm}$ でスパッタリング法で形成したものを、通常のフォトリソグラフィ技術とウェットエッチング技術により下部電極（陰極）22及びゲート電極のパターニングを行った。

【0063】工程(b)～工程(f)は実施例1と同様にして行う。

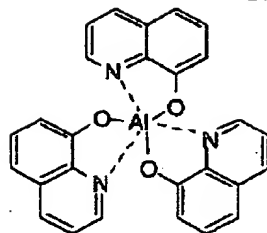
##### (g') 有機電界発光層成膜工程（青色発光セル）

引き続き、下部電極（陰極）の低仕事関数層を、以下の方法で形成した。工程(f)までので出来上がった駆動回路基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、純水で水洗、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、蒸着領域及び電極取り出し部を規定するシャドーマスクを素子に密着させて、真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （約 $2.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ）以下になるまで排気した。下部電極の低仕事関数層として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚 $50\text{nm}$ となるように蒸着した。このマグネシウム合金の仕事関数は、 $3.6\text{eV}$ であった。

【0064】以下、図8に示す構造の白色発光機能を有する有機電界発光素子部分を作製した。実施例1の作製工程と同様にして、銅フタロシアニン(H1)から成る膜厚 $20\text{nm}$ の陽極バッファ層40と、4,4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ピフェニル(H2)から成る膜厚 $60\text{nm}$ の正孔輸送層41を形成した。次に、青色発光機能を有する電子輸送層42のホスト材料として、以下の構造式に示す2-メチル-8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム2角錯体(E1)と、

【0065】

【化5】

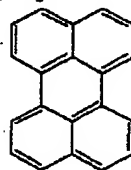


(E2)

【0066】ドープ色素として以下の構造式に示すベリレン(D2)を、各々、別々のるつぼ

10 【0067】

【化6】



(D2)

【0068】を用いて2元蒸着を行った。この時のアルミニウム2核錯体のるつぼ温度は $300 \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲で、ベリレンのるつぼ温度は $110 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.8 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （約 $2.4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ）、蒸着速度は $0.2 \sim 0.3\text{nm/秒}$ で、膜厚 $45\text{nm}$ の青色発光層を正孔輸送層41の上に積層した。

【0069】最後に、電子注入層としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)を用いた。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は $270 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （約 $1.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ）、蒸着速度は $0.2 \sim 0.3\text{nm/秒}$ で、膜厚 $30\text{nm}$ の電子注入層を電子輸送層の上に積層した。上記の陽極バッファ層40、正孔輸送層41、電子輸送層42及び電子注入層43を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

##### 【0070】(h') 上部電極形成工程

続いて、上部電極（陽極）として、ITO膜を $150\text{nm}$ の膜厚で形成した。スパッタは通常のRFマグネトロンスパッタ法により、素子は加熱せずに行った。ITOのスパッタ条件としては、アルゴン-酸素の混合ガス（酸素濃度 $0.1\%$ ）、圧力 $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ （約 $0.4\text{Pa}$ ）、電力密度 $0.1\text{W/cm}^2$ 、ターゲットと基板間距離はプラズマダメージを防ぐために $10\text{cm}$ とした。この陽極の仕事関数は $4.7\text{eV}$ であった。

【0071】続いて、方法Aと同様にして、保護膜形成工程(i)を経た後、発光変換層として蛍光変換層を用いた他は実施例1と同様にして封止工程(j)を行い、全行程を完了させた。蛍光変換層としては青色発光はそのまま用いるので必要なく、緑色蛍光変換層に関してはクマリン6をPMMAに3重量%分散させたものを、赤色蛍光変換層としてはクマリン6を1重量%、フェノキ

サゾン660をPMMA中に2重量%分散させた後、透明平滑化層を積層して、全膜厚3 $\mu$ mで形成した。

【0072】上記の工程で完成した、有機電界発光素子を駆動させたところ、各蛍光変換層で変換された鮮明な赤、緑、青の発光が確認できた。

【0073】

【発明の効果】本発明においては、アクティブ・マトリクス回路及び有機電界発光セルを形成した絶縁性基板と、発光変換層を設けた透明支持基板を対向して設けることにより、優れた表示能力を有する有機電界発光素子が提供できるとともに、歩留まりがよく、コスト的にも有利なパネルを製造することができる。従って、本発明の有機電界発光パネルはフラットパネル・ディスプレイ（例えばOA用、FA用及びLA用コンピュータや壁掛けテレビ）の分野や計測機器類の表示パネルへの応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】本発明に用いられる有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図3】本発明の有機電界発光素子の駆動用の回路例。

【図4】本発明の有機電界発光素子のTFT駆動回路平面図。

【図5】有機電界発光セルの一例を示した模式断面図。

【図6】有機電界発光セルの別の例を示した模式断面図。

【図7】有機電界発光セルの別の例を示した模式断面図。

【図8】有機電界発光セルの別の例を示した模式断面図。

図。

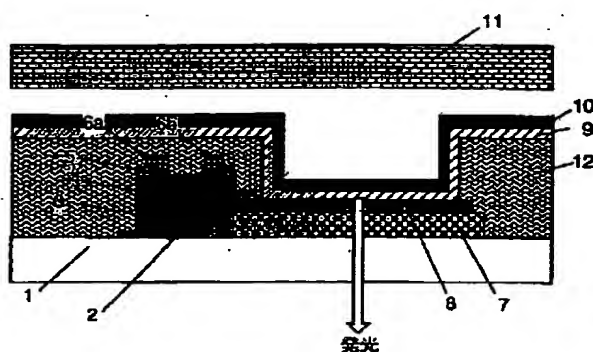
【図9】本発明の有機電界発光パネルの作製工程例。

【図10】本発明の有機電界発光パネルの作製工程例。

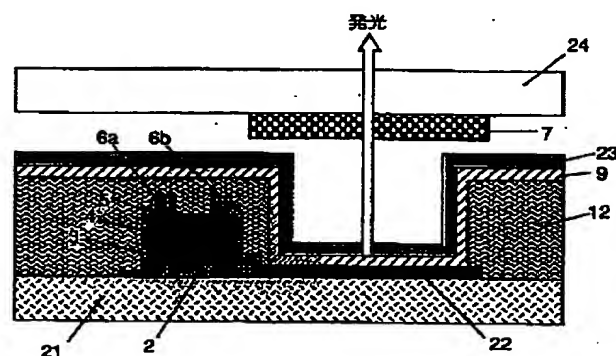
【符号の説明】

- |    |                     |
|----|---------------------|
| 1  | 透明基板                |
| 2  | TFTのゲート電極           |
| 3  | ゲート絶縁膜              |
| 4  | 半導体層                |
| 5  | オーミックコンタクト層         |
| 10 | 6a, 6b ソース電極、ドレイン電極 |
| 7  | 発光変換層               |
| 8  | 陽極                  |
| 9  | 有機発光層               |
| 10 | 陰極                  |
| 11 | 背面板                 |
| 21 | 絶縁基板                |
| 22 | 下部電極（陽極又は陰極）        |
| 23 | 上部電極（陰極又は陽極）        |
| 24 | 透明支持体               |
| 30 | 31, 32 TFT1, TFT2   |
|    | 33 蓄積用コンデンサ         |
|    | 34 走査線              |
|    | 35 データ線             |
|    | 36 コモン線             |
|    | 37 画素下部電極           |
|    | 38 ゲート絶縁膜/半導体層      |
|    | 40 陽極バッファ層          |
|    | 41 正孔輸送層            |
|    | 42, 42a~42c 電子輸送層   |
|    | 43 電子注入層            |

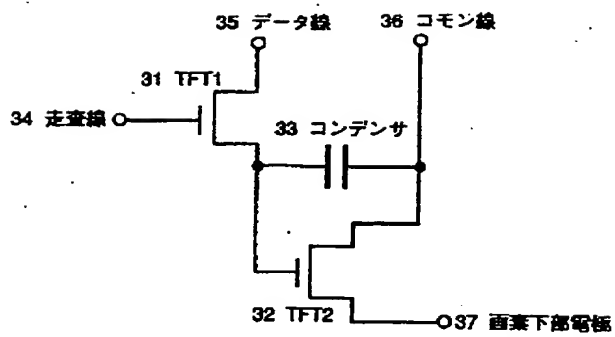
【図1】



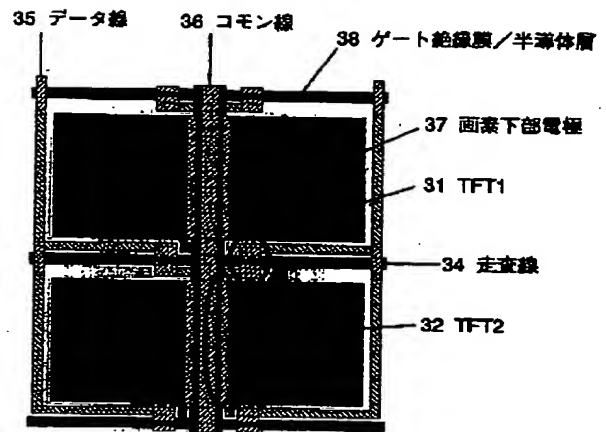
【図2】



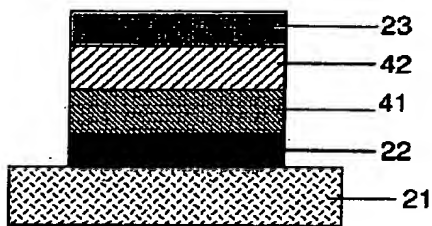
【図3】



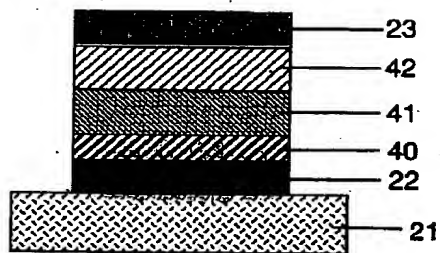
【図4】



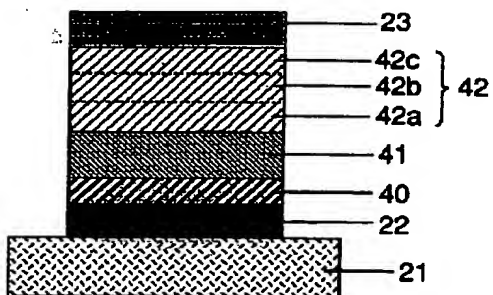
【図5】



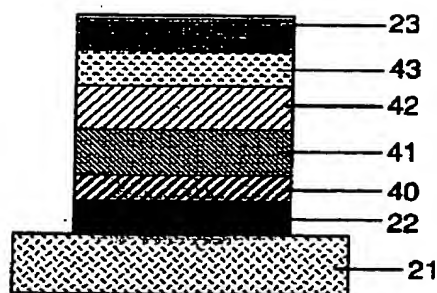
【図6】



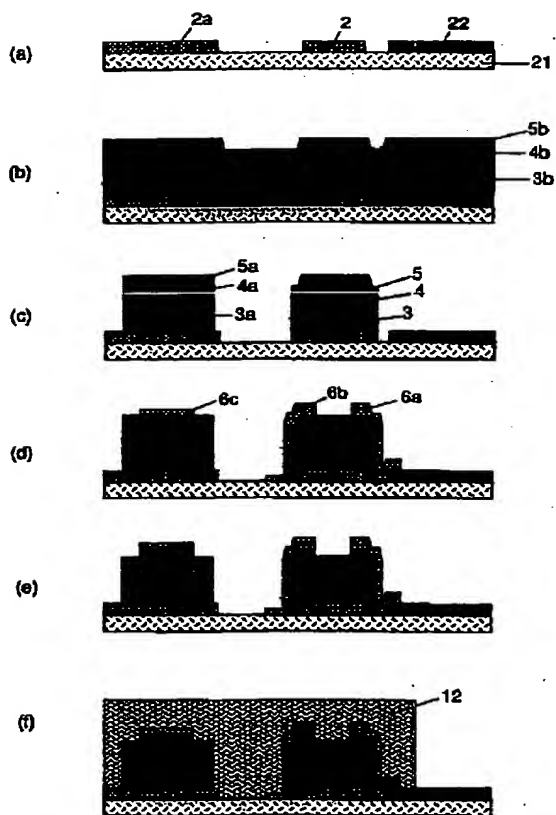
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

